

①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 21 355 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 L 23/22

⑲ Aktenzeichen: 198 21 355.7
⑳ Anmeldetag: 13. 5. 98
㉑ Offenlegungstag: 18. 11. 99

DE 198 21 355 A 1

⑦① Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60325 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Pöhlmann, Thomas, Dr., 63843 Niedernberg, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 1 96 24 236 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Dichtungsmasse zur Herstellung von Mehrscheibenisolierverglas

⑤⑦ Beschrieben wird eine Dichtungsmasse zur Herstellung von Mehrscheibenisolierverglas, die silanmodifizierten Butylkautschuk enthält und als Abstandhalter zwischen den Glastafeln des Mehrscheibenisolierverglases dient.

DE 198 21 355 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Dichtungsmasse, die zur Herstellung von Mehrscheibenisoliereinheiten geeignet ist.

5 Isolierglas besteht aus mindestens zwei durch einen Abstandhalter voneinander getrennten Glasscheiben. Der Abstandhalter ist im Randbereich der Glasscheiben platziert. Im Regelfall ist diese Anordnung durch eine Kombination von zwei verschiedenen Dichtungsmassen versiegelt. Durch die thermische und akustische Entkopplung beider Glasscheiben erhält man ein wärmedämmendes und schalldämmendes Bauelement, dessen Eigenschaften noch durch Füllung mit diversen Gasen (z. B. Edelgasen wie Argon, Krypton oder Xenon, oder Schwergasen wie Schwefelhexafluorid) und vor allem durch Verwendung von Beschichtungen auf dem Glas verbessert werden können.

10 Der bei handelsüblichen Isolierglasaneordnungen verwendete Abstandhaltertyp ist ein Hohlprofil aus Metall (vorzugsweise Aluminium, verzinkter Stahl oder Edelstahl) oder aus Kunststoff (z. B. Polycarbonat), der im Hohlraum ein Trocknungsmittelgranulat zur Adsorption von Feuchtigkeit und eventuell auch Lösungsmittelresten aufnehmen kann, wobei der Hohlraum durch kleine Öffnungen Verbindung zum eingeschlossenen Scheibenvolumen hat und dieses trocknen kann. Der Abstandhalter ist so auf dem Glas positioniert, daß er zusammen mit den Randbereichen der Glasscheiben eine Fuge bildet.

Die üblicherweise verwendeten Dichtungsmassen für Mehrscheibenisoliervglas gliedern sich in zwei Kategorien: Ein Primärdichtstoff ("Butyl") dient zur Abdichtung der Einheit gegen eindringende Luftfeuchtigkeit und gegen austretende Füllgase und basiert auf Isobutylen-Polymeren, die eine nur geringe Wasserdampfpermeabilität aufweisen; er befindet sich zwischen der zum Glas ausgerichteten Fläche des Abstandhalters und dem Glas. Ein Sekundärdichtstoff, der zur elastischen Verklebung dient, der im Regelfall zur verbesserten Glashaftung Silane enthält und der allen klimatisch bedingten Belastungen standhalten muß, füllt die zwischen den Glasscheiben und dem Abstandhalter gebildete Fuge aus. Der Sekundärdichtstoff besteht im Regelfall aus zweikomponentigen raumtemperaturhärtenden Dichtungsmassen, wie Polysulfid, Polyurethan oder Silikon. Die Füllung der Fuge mit einem Schmelzklebstoff auf Basis Butylkautschuk ("Butyl Hotmelt") ist ebenfalls eine gebräuchliche Variante. In diesem Fall kann die Verwendung eines Primärdichtstoffes entfallen, da der "Butyl Hotmelt" bereits aufgrund der ebenfalls guten Dichtigkeit gegen Wasserdampf zur alleinigen Abdichtung dienen kann.

Ein großer Nachteil bei der Isolierglasfertigung nach dem bisher beschriebenen Verfahren ist die Verwendung einer Vielzahl von Materialien, die in einer Reihe von diversen Arbeitsschritten kostenintensiv verarbeitet werden müssen. Ein 30 erster Schritt zu einer besseren Automatisierung der Isolierglasfertigung wurde mit dem sogenannten "Biver-System" oder dem neueren "TPS-System" getan, wie z. B. in der Patentanmeldung EP-A-0714964 beschrieben. Bei diesen Systemen wird ein Strang aus einem thermoplastisch verarbeitbaren Material auf der Basis von Isobutylen-Polymeren mit einem eingearbeiteten Trocknungsmittel mittels einer geeigneten Maschine auf eine erste Glastafel extrudiert, die zweite Glastafel darüber gelegt und dann auf einen vorgegebenen Abstand verpreßt. Die auch bei diesem Verfahren entstehende 35 Fuge zwischen dem Strang auf Basis von Isobutylen-Polymeren und dem Glas wird wie bisher mit einer herkömmlichen zweikomponentigen raumtemperaturhärtenden Dichtungsmasse gefüllt, die zur elastischen Verklebung dient. Der innere Strang aus dem thermoplastisch verarbeitbaren Material übernimmt neben der Funktion eines "Abstandhalters" auch die der Wasserdampf- und Gassperre und die eines Trocknungsmittels.

Dieses Isolierglasfertigungssystem birgt in sich den großen Nachteil, daß zur elastischen Versiegelung der Mehrscheibenisoliereinheiten eine zweikomponentige raumtemperaturhärtende Dichtungsmasse verwendet werden muß, wodurch unter anderem Spülverluste bei Stillstandszeiten der Versiegelungsapparatur entstehen und eventuell ein "Zuwachsen" der Versiegelungsapparatur durch langsames Aushärten der im Mischer verbliebenen angemischten Materialreste eintritt. Ein weiterer Nachteil ist das Einhalten einer gewissen Wartezeit, innerhalb der die zweikomponentige Dichtungsmasse bis zu einer gewissen Mindesthärte vernetzen muß, bevor die Mehrscheibenisoliereinheiten abgestapelt, 45 verpackt und transportiert werden können.

In der japanischen Patentanmeldung JP-A-09086975 wird ein Verfahren zur Herstellung eines flexiblen, selbstklebenden gummiartigen Abstandhalters für Doppelscheibenisoliervglas beschrieben, bei dem ein Abstandhalter aus einer Mischung eines teilvernetzten Butylkautschuks mit einer Organosiliciumverbindung, einem Trocknungsmittel und weiteren Inhaltsstoffen (Klebrigmacher, verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe) geformt wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß nur eine physikalische Mischung der Komponenten vorliegt, in der die eingemischte Organosiliciumverbindung nur als Primer bei der Anwendung auf Glas fungiert und keine chemische Anknüpfung an das Polymer (teilvernetzter Butylkautschuk) möglich ist.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-196 24 236 wird eine Schmelzklebstoffzusammensetzung zur Herstellung von Isoliergläsern ohne zusätzlichen Abstandhalter beschrieben, die eine Mischung aus silanfunktionellen Polyisobutylenen, silanfunktionellen hydrierten Polybutadienen und/oder silanfunktionellen Poly- α -olefinen mit nichtreaktiven Polymeren wie Kautschuken, Poly- α -olefinen oder Polybutenen darstellt. Von Nachteil dabei ist, daß zum einen die verwendeten hydrierten Polybutadiene und Poly- α -olefine aufgrund der hohen Wasserdampfdurchlässigkeiten als Hauptbestandteile der Mischungen nur bedingt geeignet sind und daß zum anderen die Synthese der silanfunktionellen Polyisobutylenen nur in einem umständlichen mehrstufigen Prozeß, ausgehend von olefinisch oder hydroxy-terminierten Telechelen (Oligomere mit zwei funktionellen Endgruppen), durch Umsetzung mit geeigneten organofunktionellen Silanen erfolgen kann. Die ebenfalls in dieser Offenlegungsschrift angeführte Möglichkeit der Pfropfung (Reaktion zwischen einem Polymer und einem meist kleinen Molekül, bei der ein Polymer mit einer Seitengruppe an der Hauptkette gebildet wird) ist im Fall der Reaktion von organofunktionellen Silanen mit nichtfunktionellen Polyisobutylenen nicht durchführbar, da die gesättigten Kohlenwasserstoffketten aus Isobutylen-Einheiten bei der Reaktion in kürzere Kettenbruchstücke zerfallen (vgl. z. B. K. Kircher, Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung, Carl Hanser Verlag, München, 65 Wien 1982, S. 218).

In der Patentanmeldung EP-A-0 312 967 wird eine Dichtungsmasse für Doppelscheibenisoliervglas mit metallischem Abstandhalter beschrieben, die ein Polymer mit relativ niedrigem Molekulargewicht (500 bis 30 000 g/mol) enthält, das

aus einem gesättigten Kohlenwasserstoff aufgebaut ist mit mindestens einer Silicium enthaltenden, vernetzbaren Gruppe. Bevorzugt werden solche Polymere mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 15 000 g/mol. Von Nachteil hierbei ist, daß aufgrund des niedrigen Molekulargewichts des vernetzbaren Polymers zwar für die Versiegelung von herkömmlichem Mehrscheibenisolierverglas mit metallischem Abstandhalter geeignete niedrigviskose pumpfähige Dichtungsmassen erhalten werden, diese aber nicht für die Herstellung von Isolierglaseinheiten ohne zusätzlichen Abstandhalter geeignet erscheinen. Außerdem erfordert die Synthese der beschriebenen silanmodifizierten Polyisobutylene und hydrierten Polybutadiene einen großen apparativen Aufwand unter Verwendung von Lösungsmitteln und Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre. 5

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und eine neue Dichtungsmasse zur Versiegelung von Mehrscheibenisolierverglas zu entwickeln, mit der kostengünstig unter Einsparung von mehreren Arbeitsschritten Isolierglas gefertigt werden kann und die insbesondere zusätzlich als Abstandhalter dient. 10

Die Aufgabe wird durch eine Dichtungsmasse, die einen silanmodifizierten Butylkautschuk enthält, gelöst. Merkmale der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse sind in den Ansprüchen 1 bis 12 angegeben. Die Ansprüche 13 bis 18 gehen die Verwendung der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse an.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Butylkautschuk auf einfache Art und Weise mit mercaptogruppenhaltigen vernetzbaren Silanen modifizieren läßt und daß dieser modifizierte Butylkautschuk zur Herstellung einer Dichtungsmasse geeignet ist, mit der sich kostengünstig Mehrscheibenisolierverglas ohne zusätzlichen Abstandhalter fertigen läßt. 15

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse besteht aus silanmodifiziertem Butylkautschuk und weiteren Inhaltsstoffen. Die jeweiligen Anteile (in Gewichtsprozent) der verschiedenen Komponenten sind im folgenden aufgeführt: 20

(a) silanmodifizierter Butylkautschuk	5-70%	
(b) thermoplastische Polymere	5-40%	
(c) Kautschuke	0-40%	
(d) klebrigmachende Zusätze	5-50%	25
(e) Vernetzungskatalysatoren	0-2%	
(f) haftvermittelnde Substanzen	0-5%	
(g) Stabilisatoren	0,1-4%	
(h) verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe	5-60%	
(i) Trocknungsmittel	1-40%	30

Vorzugsweise hat die erfindungsgemäße Dichtungsmasse folgende Zusammensetzung:

(a) silanmodifizierter Butylkautschuk	10-60%	35
(b) thermoplastische Polymere	7-35%	
(c) Kautschuke	2-35%	
(d) klebrigmachende Zusätze	6-40%	
(e) Vernetzungskatalysatoren	0-1%	
(f) haftvermittelnde Substanzen	0-3%	40
(g) Stabilisatoren	0,2-3%	
(h) verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe	7-50%	
(i) Trocknungsmittel	5-35%	

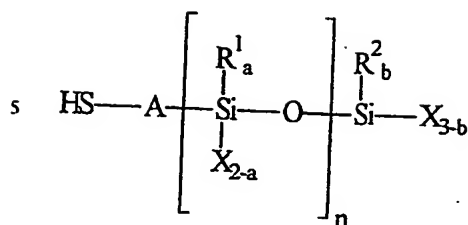
Butylkautschuk ist ein kommerziell erhältlich Polymer, bestehend aus den Monomereinheiten Isobutylene und Isopren, wobei die Isopren-Einheiten nur zu einem geringen Anteil, im Regelfall bis zu 3 Molprozent, im Polymer enthalten sind (Beispiele sind diverse Butyl-Typen der Firmen Bayer AG, Exxon Chemicals oder Kautschuk-Gesellschaft). 45

Kommerziell erhältlich und der Funktionalisierung zugänglich sind auch teilvernetzte Butylkautschuk-Typen mit Vernetzungsgraden bis zu 80%, die z. B. durch Einpolymerisieren eines bifunktionellen Monomeren (beispielsweise Divinylbenzol) oder durch nachträgliche Vernetzung von Butylkautschuk erhältlich sind (Beispiele sind LC Butyl von Exxon Chemical, Kalar von Hardman und Polysar Butyl XL von Bayer). 50

Die Silanfunktionalisierung des Butylkautschuks wird erreicht, indem man den festen Butylkautschuk (Molekulargewicht > 30 000 g/mol) bei erhöhter Temperatur in einem geeigneten Mischaggregat, wie z. B. einem Knetter oder einem Einschnellen- oder Doppelschnellen-Extruder, mit einem mercaptogruppenhaltigen, über Hydroxygruppen oder hydrolysierbare Gruppen vernetzbaren Silan und einem Radikalbildner umsetzt. Erhöhte Temperatur bedeutet hier eine Temperatur nahe bei oder über der Zerfallstemperatur des Radikalbildners, der (teilweise unter Abspaltung eines flüchtigen Bestandteils, z. B. Stickstoff in Radikale zerfallen kann. Diese Radikale bewirken eine Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der Mercaptogruppe des mercaptogruppenhaltigen Silans unter Bildung eines Schwefelradikals. Dieses Schwefelradikal kann nun mit der ursprünglichen Isopren-Finheit innerhalb der Hauptkette des Butylkautschuks durch Substitution an der der Doppelbindung benachbarten Methylengruppe oder durch Addition an die Doppelbindung reagieren und ermöglicht auf diese Weise eine kovalente Bindung des mercaptogruppenhaltigen Silans an das Polymer. 55

Von Vorteil ist hierbei, daß für diese Reaktion keinerlei zusätzlicher gerätetechnischer Aufwand betrieben werden muß. Die Reaktion kann im gleichen Aggregat durchgeführt werden, in dem auch später die Mischung mit weiteren Inhaltsstoffen zur erfindungsgemäßen Dichtungsmasse erfolgt. 60

Das mercaptogruppenhaltige Silan kann durch folgende allgemeine Formel beschrieben werden: 65



10

wobei

A gleich $(\text{CH}_2)_m$ - oder $-\text{R}^3\text{-NH-CO-NH-R}^4$ - oder $-\text{R}^3\text{-O-R}^4$ - oder $-\text{R}^3\text{-S-R}^4$ - ist, und

m eine Zahl zwischen 1 und 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 3, ist, und

15 R^1, R^2 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können, und

X eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe ist, und bei mehreren X im Molekül diese gleich oder verschieden sein können, und

20 a gleich 0, 1 oder 2 ist, und

b gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, und

die Summe von a und b nicht größer als 4 ist, und

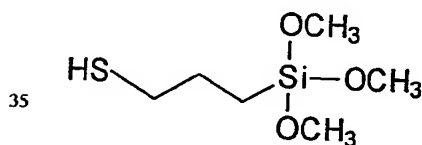
n eine ganze Zahl zwischen 0 und 19 ist, und

R^3, R^4 gleich $-(\text{CH}_2)_m$ - oder $-(\text{CH}_2)_m\text{-NH-}(\text{CH}_2)_m$ - ist, und

25 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können.

Beispiele für die hydrolysierbare Gruppe X sind ein Wasserstoffatom, eine Alkoxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Ketoximatoxygruppe, eine Aminogruppe, eine Amidogruppe, eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe oder eine Alkoxymygruppe. Unter den aufgeführten Gruppen sind die Alkoxygruppen bevorzugt, da sie unter milden Bedingungen hydrolysieren und leicht handhabbar sind.

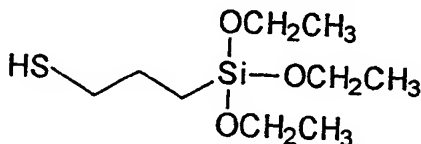
30 Bevorzugte mercaptogruppenhaltige Silane sind:



35

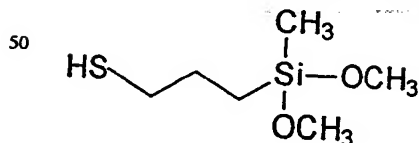
3-Mercapto-propyl-trimethoxysilan (Handelsnamen: Dynasytan MTMO (Sivento), A-189 (OSi), Sila-Ace S 810 (Chisso) und Silan GF 70 (Wacker));

40



45

3-Mercapto-propyl-triethoxysilan (Handelsnamen: Dynasytan 3201 (Sivento), A-1891 (OSi));



50

55 3-Mercapto-propyl-methyl-dimethoxysilan (Handelsnamen: Dynasytan 3403 (Sivento), Silan SLM 50970 (Wacker)).

Der für die Pfropfreaktion notwendige Radikalbildner kann ausgewählt werden aus der Gruppe der Azoverbindungen, wie Azonitrile (z. B. 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril), Azoamide (z. B. 1,1'-Azo-bis-formamid), Azoalkane, -alkene, -alkine oder -aryle (z. B. 2,2'-Azo-bis-propan, 2,2'-Azo-bis-2-methylbutan, Methyl-azo-3-propen, Azo-bis-(1,1-dimethyl)-2-propin, 1,1'-Azo-bis-cumol, Phenyl-azo-triphenylmethan) oder Azocarboxylate (z. B. Dimethyl-2,2'-azo-isobutyrate), aus der Gruppe der Peroxidverbindungen, wie Alkylperoxide (z. B. Di-tert-Butylperoxid oder Dicumylperoxid), Acylperoxide (z. B. Acetylperoxid, Propionylperoxid oder Dibenzoylperoxid), Hydroperoxide (z. B. tert-Butylhydroperoxid), Perester (z. B. tert-Butylperacetat oder tert-Butylperisobutyrate) oder Peroxycarbonate (z. B. Diisopropylperoxydicarbonat) sowie aus der Gruppe der Redoxinitiatoren (z. B. die Kombinationen Hydroperoxid/Fe(II), Hydroperoxid/Cu(II), Hydroperoxid/Cu(I), (wobei ein Hydroperoxid beschrieben werden kann durch die Formel ROOH mit R = Alkyl-), oder die Kombination Wasserstoffperoxid/Fe(II) oder aus der Gruppe der sonstigen zu Radikalen zerfallenden Initiatoren. Die Pfropfreaktionen lassen sich vorteilhaft mit 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril, Di-tert-Butylperoxid, Dicumylperoxid und Dibenzoylperoxid durchführen.

60

65

Die Zerfallstemperatur des Radikalbildners liegt im Fall der Redoxinitiatoren im Bereich von unter 0°C bis über Raumtemperatur und im Fall der anderen beispielhaft aufgeführten Initiatoren bei Temperaturen über Raumtemperatur; z. B. zersetzt sich 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril bei über 50°C und Dicumylperoxid bei über 82°C. Die Reaktion von Butylkautschuk mit einem mercaptogruppenhaltigen Silan und einem Radikalbildner wird in einem geeigneten Aggregat, vorteilhafterweise in einem Knetter, einem Einschnucken- oder einem Doppelschneckenextruder, bei Temperaturen bis ca. 220°C durchgeführt. Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur zwischen 80°C und 220°C.

Statt Butylkautschuk kann auch ein bereits teilvernetzter Butylkautschuk als Ausgangsmaterial für die Herstellung des silanmodifizierten Butylkautschuks verwendet werden.

Neben dem silanmodifizierten Butylkautschuk besteht die Dichtungsmasse aus weiteren Inhaltsstoffen, die die Eigenschaften der Dichtungsmasse verbessern. Bei diesen Inhaltsstoffen handelt es sich um thermoplastische Polymere; natürliche und synthetische Kautschuke; klebrigmachende Zusätze; Vernetzungskatalysatoren, die die Hydrolyse und Vernetzung der Silangruppen katalysieren; haftvermittelnde Substanzen, wie Silane oder Metallate; Stabilisatoren, wie Antioxidantien; verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe; Trocknungsmittel.

Beispiele für thermoplastische Polymere sind Polyolefine als Homo- oder Copolymere, aufgebaut aus den Monomeren Ethylen, Propylen, n-Buten und deren höheren Homologen und Isomeren, aus funktionellen Vinylverbindungen wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, α -Methylstyrol, und aus ungesättigten Säurederivaten, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylate, Methacrylate, Acrylnitril. Weitere Beispiele sind Polyamide, Polyimide, Polyacetale, Polycarbonate, Polyester und Polyurethane und Mischungen aller erwähnten Polymere.

Natürliche und synthetische Kautschuke können ausgewählt werden aus der Gruppe der Homopolymeren von Dienen und der Gruppe der Co- und Terpolymeren von Dienen mit Olefinen. Beispiele sind Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Blockcopolymere mit Blöcken aus Styrol und Butadien oder Isopren, Butylkautschuk, hochmolekulares Polyisobutylene, Ethylen-Propylen-Kautschuk und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, beispielsweise mit Dicyclopentadien oder Ethylidenbornormen als Dien-Komponente. Die Kautschuke können auch in hydrierter Form und auch in Mischungen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse kann jedoch auch ohne Kautschuke hergestellt werden.

Klebrigmachende Zusätze können ausgewählt werden aus der Gruppe der natürlichen und synthetischen, auch nachträglich modifizierten Harze, die unter anderem Kohlenwasserstoffharze, Kolophonium und dessen Derivate, Polyterpene und deren Derivate, Cumaron-Indenharze, Phenolharze und Acrylatharze umfassen, und aus der Gruppe der Polybutene, der Polyisobutylene und der abgebauten flüssigen Kautschuke (z. B. Butylkautschuk oder EPDM), die auch hydriert sein können. Es können auch Mischungen der aufgeführten klebrigmachenden Zusätze eingesetzt werden.

Vernetzungskatalysatoren können alle Reagentien sein, die die Hydrolyse des mercaptogruppenhaltigen Silans und die nachfolgende Vernetzungsreaktion durch Kondensation der Silanolgruppen katalysieren. Besonders bevorzugte Beispiele hierfür sind Zinnverbindungen, wie Dibutylzinnildilaurat, Zinnoctylat, Dibutylzinnindimaleat, Dibutylzinnindiacetylacetonat und Reaktionsprodukte von Dibutylzinnoxid und Ester der Phthalsäure, Acetylacetonatkomplexe, wie Aluminium-tris-acetylacetonat, Zirkon-tetra-acetylacetonat oder Titan-tetra-acetylacetonat, Aminverbindungen und deren Derivate, wie Butylamin, Dibutylamin, Octylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin, Triethylentetramin usw., sowie Mischungen der erwähnten Vernetzungskatalysatoren. Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse kann jedoch auch ohne Vernetzungskatalysatoren hergestellt werden.

Haftvermittelnde Substanzen können ausgewählt werden aus der Gruppe der Silane, die beispielsweise 3-Glycidylpropyl-trialkoxysilan, 3-Aminopropyl-trialkoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trialkoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trialkoxysilan, Vinyltrialkoxysilan, iso-Butyl-trialkoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trialkoxysilan umfassen können, aus der Gruppe der Kieselsäureester, z. B. Tetraalkylorthosilikate, und aus der Gruppe der Metallate, z. B. Tetraalkyltitanate oder Tetraalkylzirkonate, sowie Mischungen der aufgeführten haftvermittelnden Substanzen. Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse kann jedoch auch ohne haftvermittelnde Substanzen hergestellt werden.

Stabilisatoren können Antioxidantien vom Typ der sterisch gehinderten Phenole (z. B. Tetrakis[methylen-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]methan) oder vom Typ der schwefelbasierenden Antioxidantien wie Mercaptane, Sulfide, Polysulfide, Thioharnstoff, Mercaptale, Thioaldehyde, Thioketone usw. sein und entweder alleine oder in Mischungen eingesetzt werden.

Beispiele für verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe sind Ruß, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, gefällte oder gemahlene Kreide (auch oberflächenbehandelt), Ton, Kaolin, Talkum, Quarz, Titandioxid, Glasfasern, Kohlenstofffasern, Graphit, Aluminium- und Zinkpulver und Mischungen davon.

Als Trocknungsmittel können wasserbindende Füllstoffe eingesetzt werden, z. B. Kieselgel, Calciumoxid oder Zeolithe mit definierten Porendurchmessern. Besonders bevorzugt sind Zeolithe mit einem Porendurchmesser von 3 Ångström, die sehr effektiv Wasser binden können, aber nicht zur Aufnahme von Gasen, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Argon geeignet sind und dadurch nicht zu verstärkter Scheibendeflexion bei Temperaturschwankungen führen. Es können auch Mischungen der Trocknungsmittel eingesetzt werden.

Die Dichtungsmasse wird hergestellt durch Mischung des silanmodifizierten Butylkautschuks mit weiteren, oben beschriebenen Inhaltsstoffen in einem geeigneten Aggregat (Knetter, Doppelschnecken- oder Einschnuckenextruder) unter hoher Scherung. Optional kann die Mischung unter Schutzgas oder Vakuum durchgeführt werden. Von Vorteil ist, daß für diesen Verfahrensschritt das gleiche Aggregat, in dem die Silanmodifizierung des Butylkautschuks durchgeführt wurde, benutzt werden kann.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann auch eine zweikomponentige Dichtungsmasse verwendet werden, in der der silanmodifizierte Butylkautschuk zusammen mit weiteren Inhaltsstoffen eine erste Komponente und der Katalysator zusammen mit Füllstoffen, klebrigmachenden Zusätzen oder thermoplastischen Polymeren die zweite Komponente bildet. Die Mischung der beiden Komponenten erfolgt dabei in einer Mischapparatur kurz vor dem Auftrag der Dichtungsmasse auf die Glastafel. Aufgrund der Abkühlung nach dem Auftrag erreicht die Masse im Gegensatz zu bisher bekannten zunächst pastösen zweikomponentigen Dichtungsmassen, deren Eigenfestigkeit erst durch die Vernetzungsreaktion aufgebaut wird, bereits unmittelbar nach der Fertigung der Isolierlaseinheit die für die Handhabung nö-

tige Eigenfestigkeit. Von Vorteil bei dieser Ausführungsform ist die bessere Lagerstabilität der beiden Komponenten.

In einer weiteren Ausführungsform kann die zweite Komponente Wasser oder wasserabgebende Füllstoffe (z. B. Hydrogencarbonate, Hydrogensulfate, Phosphate, Phosphite, Hydroxide, Borsäure, Tone usw.) enthalten, die die Vernetzung der Dichtungsmasse und damit die Aushärtung vorteilhafterweise beschleunigen. Die Mischung der beiden Komponenten erfolgt auch hier kurz vor dem Auftrag der Dichtungsmasse auf die Glastafel.

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse kann zur Produktion von Mehrscheibenisolierverglas ohne zusätzlichen Abstandhalter eingesetzt werden und nimmt dabei folgende Aufgaben wahr:

- Abstandhalter zwischen den Glastafeln des Mehrscheibenisolierverglases;
- Matrix für das Trocknungsmittel zur Trocknung des durch die Glastafeln und den Randverbund gebildeten Volumens in der Isolierverglaseinheit;
- Sperre für Wasserdampf, der das Bestreben hat, von außen durch die Dichtungsmasse in die Isolierverglaseinheit zu gelangen;
- Sperre für Gase, die das Bestreben haben, aus der Isolierverglaseinheit durch die Dichtungsmasse nach außen zu gelangen;
- elastische Randversiegelung.

Die für die Handhabung der gefertigten Isolierverglaseinheit nötige Eigenfestigkeit der Dichtungsmasse wird bereits unmittelbar nach der Fertigung durch Abkühlung nach dem Auftrag erzielt. Hierin liegt ein Vorteil gegenüber den herkömmlich verwendeten raumtemperaturhärtenden zweikomponentigen Dichtungsmassen auf Basis von Polysulfid oder Polyurethan, die erst im Laufe einer Vernetzungsreaktion von einer pastösen Masse zu einem vernetzten formstabilen Körper reagieren. Die Silanmodifizierung der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse ermöglicht zum einen eine bessere Adhäsion an der polaren Glasoberfläche und zum anderen eine durch Feuchtigkeit eingeleitete Quervernetzung und damit eine höhere Elastizität der Dichtungsmasse.

Das Mehrscheibenisolierverglas, hergestellt mit der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse, kann auch zur Verbesserung der Wärmedämm- und Schallschutzeigenschaften überwiegend mit mindestens einem Edelgas (z. B. Argon, Krypton oder Xenon), mindestens mit einem Schwergas (z. B. Schwefelhexafluorid) oder Mischungen der beiden Gasarten gefüllt sein.

Das Verfahren zur Herstellung von Mehrscheibenisolierverglas unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse gliedert sich in folgende Schritte:

- Auftrag der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse auf den Randbereich einer Glastafel mittels einer geeigneten Apparatur (z. B. Extruder oder Faßpumpe);
- deckungsgleiches Auflegen einer zweiten Glastafel auf die Dichtungsmasse;
- Verpressung der Isolierverglaseinheit auf die vorgegebene Dicke;
- optional Füllung des Volumens in der Isolierverglaseinheit mit Edelgas und/oder Schwergas;
- optional Wiederholung der Verfahrensschritte bei Mehrscheibenisolierverglas mit mehr als zwei Glastafeln.

Bei Verwendung einer zweikomponentigen Dichtungsmasse ist als zusätzlicher, erster Verfahrensschritt die Mischung der beiden Komponenten vorgesehen.

Das auf diese Weise hergestellte Mehrscheibenisolierverglas kann als Bauisolierverglas, als Fahrzeugisolierverglas oder als Schiffsisolierverglas verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse zur Produktion von Mehrscheibenisolierverglas ohne zusätzlichen Abstandhalter hat den Vorteil der verbesserten Beständigkeit gegenüber Witterungseinflüssen im Vergleich zu den herkömmlich verwendeten Versiegelungsdichtstoffen in der Isolierverglasproduktion auf Basis von Polysulfid oder Polyurethan (vor allem gegenüber UV-Strahlung und hoher Luftfeuchtigkeit) unter gleichzeitiger guter Wasserdampfbarrierewirkung und Haftung am Glas. Außerdem ermöglicht sie die kostengünstige Produktion von Mehrscheibenisolierverglas unter Einsparung von mehreren Produktionsschritten, verglichen mit den herkömmlichen Verfahren. Des weiteren lassen sich beschädigte oder unbrauchbar gewordene Isolierverglaseinheiten, die nach diesem Prozeß hergestellt wurden, leichter als die nach den herkömmlich verwendeten Systemen produzierten Einheiten, deren Randabdichtung als Verbundmaterial ausgebildet ist, in die Einzelkomponenten Glas und Dichtungsmasse trennen; diese Einzelkomponenten können wieder einem Recycle-Prozeß zugeführt werden.

Die die erfindungsgemäße Dichtungsmasse enthaltenden Produkte zur Herstellung von Mehrscheibenisolierverglas haben den Vorteil, daß die Vernetzung durch Feuchtigkeit, die entweder von außen durch Diffusion in die Dichtungsmasse eindringt oder bereits in der Dichtungsmasse enthalten ist, bewirkt wird. Bei der Vernetzung kondensieren Si-OH Gruppen unter Bildung von Wasser. Wenn X eine hydrolysierbare Gruppe ist, werden die Si-OH Gruppen zunächst durch Hydrolyse gebildet, wobei auf natürliche Umgebungsfeuchtigkeit oder auf wasserabgebende Zusatzstoffe zurückgegriffen werden kann. Die wahlweise enthaltenen Vernetzungskatalysatoren beschleunigen die Hydrolyse und/oder die Kondensation. Diese Vernetzung kann vor oder nach der weiteren Anwendung durchgeführt werden. Dies hat eine gewünschte Erhöhung der Elastizität zur Folge. Von Vorteil ist auch, daß sich die erfindungsgemäße Dichtungsmasse durch eine große Adhäsion an polaren Oberflächen auszeichnet.

Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse, bzw. Produkte, die die erfindungsgemäße Dichtungsmasse enthalten, können für die weitere Anwendung durch geeignete Methoden geformt werden. Dies kann z. B. durch einen Extruder oder, bei einer hinreichend hohen Temperatur von z. B. 100 bis 200°C (in diesem Temperaturbereich ist die Viskosität der Dichtungsmasse hinreichend klein), durch eine Pumpe mit nachfolgender Düse erfolgen. Dieser geformte Körper kann vorteilhafterweise unter dem Einfluß von Feuchtigkeit vernetzen.

In den folgenden Beispielen werden verschiedene Ausführungsformen der beanspruchten Dichtungsmasse näher beschrieben. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders bezeichnet, Gewichtsprozent.

Die Beispiele 1 bis 3 und die Vergleichsbeispiele A und B erläutern die Reaktion von Butylkautschuk mit einem mercaptofunktionellem Silan mit und ohne Radikalbildner. Unter erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen (Beispiele 1 bis 3) entsteht dabei ein feuchtigkeitsvernetzendes Polymer.

Beispiele 1 bis 3 (Umsetzungen von Butylkautschuk mit mercaptofunktionellem Silan und Radikalbildner)

Mischungen aus Butylkautschuk, 3-Mercapto-propyltrimethoxysilan, Azo-bis-isobutyronitril und Stabilisator (dieser nur in den Beispielen 1 und 3) wurden in einen geheizten Knetter gegeben (Einsatzmengen und Temperaturen siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Umsetzung von Butylkautschuk mit mercaptofunktionellem Silan (Beispiele 1 bis 3)

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Butylkautschuk	50,6 g (85,2 %)	100,0 g (92,3 %)	150,1 g (91,9 %)
3-Mercapto-propyltrimethoxysilan	7,9 g (13,3 %)	7,7 g (7,1 %)	11,5 g (7,0 %)
Azo-bis-isobutyronitril	0,66 g (1,1 %)	0,67 g (0,6 %)	1,0 g (0,6 %)
Stabilisator	0,25 g (0,4 %)	-	0,75 g (0,5 %)
Temperatur/°C	150	150	100

Jeweils nach zweistündigem Kneten wurde die Masse entnommen und eine Probe von 0,5 g der Mischung in 10 ml Hexan gelöst. Nach Zugabe von 0,25 ml einer 5%igen Hexanlösung von Dibutylzinndilaurat wurde die Lösung auf Wasser gegeben. Bei allen Proben war die entstandene Folie nach Abdampfen des Hexans nicht mehr in Hexan löslich. Dies zeigt, daß das Silan in den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 kovalent an das Polymer gebunden war und das Polymer feuchtigkeitsvernetzend war.

Vergleichsbeispiele A und B (Umsetzung von Butylkautschuk mit mercaptofunktionellem Silan ohne Radikalbildner)

Mischungen aus Butylkautschuk, 3-Mercapto-propyltrimethoxysilan und Stabilisator wurden in einem geheizten Knetter gemischt (Einsatzmengen und Temperaturen siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

Umsetzung von Butylkautschuk mit mercaptofunktionellem Silan ohne Radikalbildner (Vergleichsbeispiele A und B)

	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B
Butylkautschuk	50,0 g (92,5 %)	50,0 g (92,5 %)
3-Mercapto-propyltrimethoxysilan	3,8 g (7,0 %)	3,8 g (7,0 %)
Stabilisator	0,25 g (0,5 %)	0,25 g (0,5 %)
Temperatur/°C	100	150

Nach zweistündigem Mischen wurde die Masse entnommen und wie in Beispiel 1 jeweils mit einer Probe von 0,5 g die Vernetzbarkeit untersucht. Die hierbei erhaltenen Folien waren in Hexan und Benzin löslich, das heißt, die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Silan und Polymer fand nicht statt und das resultierende Polymer war nicht feuchtigkeitsvernetzend.

Vergleichsbeispiele C, D und E (Umsetzung von Butylkautschuk mit Vinylsilan und Radikalbildner)

Mit diesen Vergleichsbeispielen soll gezeigt werden, daß durch Umsetzung von Butylkautschuk mit einem Vinylsilan unter Einwirkung verschiedener Radikalinitiatoren kein feuchtigkeitsvernetzendes Polymer entsteht.

Mischungen aus 50,0 g (93,1%) Butylkautschuk, 0,25 g (0,5%) Stabilisator, 0,45 g (0,8%) Radikalbildner (Vergleichsbeispiel C: Dibenzoylperoxid;

Vergleichsbeispiel D: Dicumylperoxid;

Vergleichsbeispiel E: Azo-bis-isobutyronitril)

und 3,0 g (5,6%) Vinyltrimethoxysilan wurden in einem Knetter bei 100 bis 150°C drei Stunden geknetet. Nach Entnahme der Mischungen wurden diese analog Beispiel 1 auf ihre Vernetzbarkeit untersucht. Die erhaltenen Folien waren in Hexan und Benzin vollkommen löslich, d. h. nicht feuchtigkeitsvernetzend. Dies zeigt, daß sich Butylkautschuk mit Vinylsilan als einem Silan ohne Mercaptogruppe auch unter Einwirkung verschiedener Radikalinitiatoren nicht erfindungsgemäß modifizieren läßt und kein gewünschtes feuchtigkeitsvernetzendes Polymer entsteht.

In den folgenden Beispielen wurde silanmodifizierter Butylkautschuk mit weiteren Inhaltsstoffen zu erfindungsgemäßen Dichtungsmassen gemischt. Mit diesen Dichtungsmassen wurden durch Extrusion von Dichtungsmasse auf Glas

Haftprüfkörper (Aufbau: Glas/Dichtungsmasse/Glas) mit einer Schichtdicke der Dichtungsmasse von 4 mm und einer Haftfläche von 49 mm × 15 mm hergestellt. Die Haftprüfkörper wurden verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt und nach verschiedenen Zeiten (2 bis 4 Wochen) auf Zug mit einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min getestet. Gemessen wurde die Zugkraft, die pro Haftfläche zur Zerstörung der Prüfkörper notwendig ist. Auf diese Weise wurde untersucht, welchen Einfluß die erfindungsgemäße Silanmodifizierung von Butylkautschuk auf die Alterungsbeständigkeit der Glasverklebungen hat, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dichtungsmassen (welche silanmodifizierten Butylkautschuk enthalten) hergestellt wurden.

Beispiel 4 (Mischung des silanmodifizierten Butylkautschuks mit weiteren Inhaltsstoffen zu einer Dichtungsmasse)

In einem auf 100°C vorgeheizten Kneten wurden 96,0 g (31,8%) silanmodifizierter Butylkautschuk (hergestellt nach Beispiel 3) mit 48,0 g (15,9%) nichtverstärkendem Ruß, 8,0 g (2,7%) pyrogener Kieselsäure, 60,0 g (19,9%) Trocknungsmittel, 48,0 g (15,9%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 110°C) und 1,47 g (0,49%) Stabilisator geknetet. Nach 15 Minuten wurden 30,0 g (10,0%) niedermolekulares Polyisobutylen und 10,0 g (3,3%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 120°C) hinzugegeben und für 10 Minuten geknetet. Danach wurden 0,03 g (0,01%) Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und die Mischung weitere 5 Minuten geknetet. Nach zweistündigem Kneten unter Vakuum wurde die Masse aus dem Kneten entnommen. Die mit dieser Dichtungsmasse hergestellten Prüfkörper zeigten gute Haftungseigenschaften auch nach Warmwasser- und UV-Wasser-Lagerung (Ergebnisse siehe Tabelle 3).

Vergleichsbeispiel F (Mischung von nichtsilanmodifiziertem Butylkautschuk mit weiteren Inhaltsstoffen)

In einem auf 100°C vorgeheizten Kneten wurden 96,0 g (31,8%) Butylkautschuk mit 48,0 g (15,9%) nichtverstärkendem Ruß, 8,0 g (2,7%) pyrogener Kieselsäure, 60,0 g (19,9%) Trocknungsmittel, 48,0 g (15,9%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 110°C) und 1,50 g (0,50%) Stabilisator geknetet. Nach 15 Minuten wurden 30,0 g (10,0%) niedermolekulares Polyisobutylen und 10,0 g (3,3%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 120°C) hinzugegeben und für 10 Minuten geknetet. Nach zweistündigem Kneten unter Vakuum wurde die Masse aus dem Kneten entnommen. Die mit dieser nicht erfindungsgemäßen Dichtungsmasse hergestellten Prüfkörper wurden auf ihre Haftungseigenschaften untersucht (Ergebnisse siehe Tabelle 3).

Vergleichsbeispiel G (Mischung von nichtsilanmodifiziertem Butylkautschuk mit Silan und weiteren Inhaltsstoffen)

In einem auf 100°C vorgeheizten Kneten wurden 89,0 g (29,5%) Butylkautschuk mit 48,0 g (15,9%) nichtverstärkendem Ruß, 8,0 g (2,7%) pyrogener Kieselsäure, 60,0 g (19,9%) Trocknungsmittel, 48,0 g (15,9%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 110°C) und 1,47 g (0,49%) Stabilisator geknetet. Nach 15 Minuten wurden 7,0 g (2,3%) 3-Glycidioxy-propyltrimethoxysilan, 30,0 g (10,0%) niedermolekulares Polyisobutylen und 10,0 g (3,3%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 120°C) hinzugegeben und für 10 Minuten geknetet. Danach wurden 0,03 g (0,01%) Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und die Mischung weitere 5 Minuten geknetet. Nach zweistündigem Kneten unter Vakuum wurde die Masse aus dem Kneten entnommen. Die mit dieser nicht erfindungsgemäßen Dichtungsmasse hergestellten Prüfkörper wurden auf ihre Haftungseigenschaften untersucht (Ergebnisse siehe Tabelle 3).

Tabelle 3

Haftwerte von Prüfkörpern nach Beispiel 4 und nach den Vergleichsbeispielen F und G bei verschiedenen Lagerbedingungen (Werte in MPa)

Lagerung	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel F	Vergleichsbeispiel G
14 Tage Raumtemperatur	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1
7 Tage Raumtemperatur; 7 Tage 70°C, Wasser	1,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1 (a)	0,4 ± 0,1 (a)
7 Tage Raumtemperatur; 7 Tage 70°C, trocken	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
7 Tage Raumtemperatur; 21 Tage UV-Wasser-Lagerung	1,3 ± 0,1	- (b)	0,4 ± 0,1

(a) Ein Prüfkörper ist während der Lagerung zerfallen.

(b) Alle Prüfkörper sind während der Lagerung zerfallen.

Aus den in Tabelle 3 dargestellten Ergebnissen kann entnommen werden, daß nur die mit der erfindungsgemäßen Dichtungsmasse hergestellten Haftprüfkörper bei allen gewählten Lagerbedingungen gute Haftwerte aufwiesen, während die mit nicht erfindungsgemäßer Dichtungsmasse hergestellten Haftprüfkörper gegenüber Wasser und UV-Bestrahlung kaum oder gar nicht beständig waren.

Beispiel 5 (Mischung des silanmodifizierten Butylkautschuks mit weiteren Inhaltsstoffen)

In einem auf 150°C vorgeheizten Kneten wurden 2400 g (35,5%) silanmodifizierter Butylkautschuk (hergestellt nach

Beispiel 3) mit 845 g (12,5%) nichtverstärkendem Ruß, 122 g (1,8%) pyrogener Kieselsäure, 1014 g (15,0%) Trocknungsmittel, 1400 g (20,7%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 110°C) und 33,1 g (0,49%) Stabilisator geknetet. Nach 15 Minuten wurden 950 g (14,0%) niedermolekulares Polyisobutylen hinzugegeben und für 10 Minuten geknetet. Danach wurden 0,68 g (0,01%) Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und die Mischung weitere 5 Minuten geknetet. Nach zweistündigem Kneten unter Vakuum wurde die Masse aus dem Knetter entnommen. Die mit dieser Dichtungsmasse hergestellte Prüfkörper zeigten gute Haftungseigenschaften auch nach Warmwasser- und UV-Wasser-Lagerung (Ergebnisse siehe Tabelle 4).

Beispiel 6 (Mischung des silanmodifizierten Butylkautschuks mit weiteren Inhaltsstoffen)

In einem auf 150°C vorgeheizten Knetter wurden 2000 g (25,9%) silanmodifizierter Butylkautschuk (hergestellt nach Beispiel 3) mit 650 g (8,4%) hochverstärkendem Ruß, 190 g (2,5%) pyrogener Kieselsäure, 1600 g (20,7%) Trocknungsmittel, 385 g (5,0%) Talkum, 1230 g (16,0%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 110°C) und 37,8 g (0,49%) Stabilisator geknetet. Nach 15 Minuten wurden 485 g (6,3%) niedermolekulares Polyisobutylen, 850 g (11,0%) hydriertes Kohlenwasserstoffharz und 285 g (3,7%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 120°C) hinzugegeben und für 10 Minuten geknetet. Danach wurden 0,77 g (0,01%) Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und die Mischung weitere 5 Minuten geknetet. Nach zweistündigem Kneten unter Vakuum wurde die Masse aus dem Knetter entnommen. Die mit dieser Dichtungsmasse hergestellten Prüfkörper zeigten gute Haftungseigenschaften auch nach Warmwasser- und UV-Wasser-Lagerung (Ergebnisse siehe Tabelle 4).

Beispiel 7 (Mischung des silanmodifizierten Butylkautschuks mit weiteren Inhaltsstoffen)

In einem auf 150°C vorgeheizten Knetter wurden 2100 g (26,7%) silanmodifizierter teilvernetzter Butylkautschuk (hergestellt nach Beispiel 3) mit 750 g (9,5%) hochverstärkendem Ruß, 210 g (2,7%) pyrogener Kieselsäure, 1230 g (15,7%) Trocknungsmittel, 1050 g (13,4%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 110°C) und 38,5 g (0,49%) Stabilisator geknetet. Nach 15 Minuten wurden 86,5 g (1,1%) 3-Glycidylloxypropyl-trialkoxysilan, 1180 g (15,0%) niedermolekulares Polyisobutylen, 835 g (10,6%) hydriertes Kohlenwasserstoffharz und 380 g (4,8%) Ethylen-Propylen-Copolymer (Erweichungstemperatur: 120°C) hinzugegeben und für 10 Minuten geknetet. Danach wurden 0,79 g (0,01%) Dibutylzinndilaurat hinzugegeben und die Mischung weitere 5 Minuten geknetet. Nach zweistündigem Kneten unter Vakuum wurde die Masse aus dem Knetter entnommen. Die mit dieser Dichtungsmasse hergestellte Prüfkörper zeigten gute Haftungseigenschaften auch nach Warmwasser- und UV-Wasser-Lagerung (Ergebnisse siehe Tabelle 4).

Vergleichsbeispiel H (herkömmlicher Polysulfid-Dichtstoff)

Zum Vergleich werden in Tabelle 4 die Prüfergebnisse der Haftung eines bekannten Polysulfid-Dichtstoffes zur Versiegelung von Mehrscheibenisolierverglas aufgeführt.

Vergleichsbeispiel J (herkömmlicher Polyurethan-Dichtstoff)

Zum Vergleich werden in Tabelle 4 die Prüfergebnisse der Haftung eines bekannten Polyurethan-Dichtstoffes zur Versiegelung von Mehrscheibenisolierverglas aufgeführt.

Tabelle 4

Haftwerte von Prüfkörpern nach den Beispielen 5 bis 7 und den Vergleichsbeispielen H und J (Werte in MPa)

Lagerung	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Vergleichsbei spiel H	Vergleichsbei spiel J
14 Tage Raumtem- peratur	$1,2 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
7 Tage Raumtem- peratur; 7 Tage 70°C, Wasser	$1,3 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
7 Tage Raumtem- peratur; 7 Tage 70°C, trocken	$1,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
7 Tage Raumtem- peratur; 21 Tage UV- Wasser- Lagerung	$1,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$

Tabelle 4 zeigt, daß die mit den erfindungsgemäßen Dichtungsmassen hergestellten Haftprüfkörper mindestens ebenso gute, teilweise sogar höhere Haftwerte aufweisen wie die mit bekannten Dichtstoffen hergestellten Haftprüfkörper.

Beispiel 8 (Herstellung und Prüfung von Mehrscheibenisolierverglas)

Mit den Dichtungsmassen aus den Beispielen 4 bis 7 wurden durch Extrusion Stränge der Abmessung 16 mm × 8 mm geformt, diese auf den Randbereich einer Glasscheibe (der Abmessungen für das Normprüfmaß 350 mm × 500 mm) aufgelegt, eine zweite Glasscheibe bündig darübergelegt und die Isolierglaseinheit auf Abstand (Scheibenzwischenraum: 12 mm) verpresst.

Alle diese Mehrscheibenisolierverglaseinheiten wurden in Anlehnung an DIN 1286, Teil 1, geprüft und zusätzlich weiteren Tests unterworfen, wie z. B. Konstantlagerung (bei 52°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit), Freibewitterung, Druck-/Sog-Wechselbelastung in einer Unterdruckkammer, Druckbelastung, Scherung u. a.. Diese Tests zeigen vor allem die verbesserte Beständigkeit der erfindungsgemäßen elastischen Versiegelung gegenüber Witterungseinflüssen im Vergleich zu den bisher im Regelfall verwendeten zweikomponentigen, raumtemperaturhärtenden Dichtungsmassen, wie z. B. Polysulfid oder Polyurethan.

Patentansprüche

1. Dichtungsmasse zur Herstellung von Mehrscheibenisolierverglas, bei welchem die Dichtungsmasse als Abstandhalter dient, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dichtungsmasse einen silanmodifizierten Butylkautschuk enthält.
2. Dichtungsmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie folgende Zusammensetzung aufweist (Angaben in Gewichtsprozent):

- | | |
|---|--------|
| (a) silanmodifizierter Butylkautschuk | 5-70% |
| (b) thermoplastische Polymere | 5-40% |
| (c) Kautschuke | 0-40% |
| (d) klebrigmachende Zusätze | 5-50% |
| (e) Vernetzungskatalysatoren | 0-2% |
| (f) haftvermittelnde Substanzen | 0-5% |
| (g) Stabilisatoren | 0,1-4% |
| (h) verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe | 5-60% |
| (i) Trocknungsmittel | 1-40% |

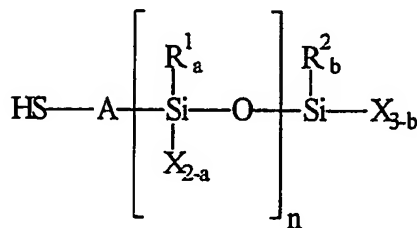
3. Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie folgende bevorzugte Zusam-

mensetzung aufweist (Angaben in Gewichtsprozent):

(a) silanmodifizierter Butylkautschuk	10-60%	
(b) thermoplastische Polymere	7-35%	
(c) Kautschuke	2-35%	5
(d) klebrigmachende Zusätze	6-40%	
(e) Vernetzungskatalysatoren	0-1%	
(f) haftvermittelnde Substanzen	0-3%	
(g) Stabilisatoren	0,2-3%	
(h) verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe	7-50%	10
(i) Trocknungsmittel	5-35%	

4. Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der silanmodifizierte Butylkautschuk hergestellt ist durch Umsetzung von Butylkautschuk mit mindestens einem mercaptogruppenhaltigen Silan, welches Hydroxygruppen oder hydrolysierbare Gruppen enthält, und mit mindestens einem Radikalbildner. 15

5. Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der silanmodifizierte Butylkautschuk hergestellt ist durch Umsetzung von Butylkautschuk mit mindestens einem Radikalbildner und mindestens einem mercaptogruppenhaltigen Silan, welches Hydroxygruppen oder hydrolysierbare Gruppen enthält und folgende Struktur aufweist: 20



wobei 30

A gleich $-(\text{CH}_2)_m-$ oder $-\text{R}^3-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^4-$ oder $-\text{R}^3-\text{O}-\text{R}^4-$ oder $-\text{R}^3-\text{S}-\text{R}^4-$ ist, und m eine Zahl zwischen 1 und 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 3 ist, und R^1 , R^2 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und 35

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können, und

X eine Hydroxygruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe ist, und bei mehreren X im Molekül diese gleich oder verschieden sein können, und

a gleich 0, 1 oder 2 ist, und 40

b gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, und

die Summe von a und b nicht größer als 4 ist, und

n eine ganze Zahl zwischen 0 und 19 ist, und

R^3 , R^4 gleich $(\text{CH}_2)_m-$ oder $(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ ist, und

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können. 45

6. Dichtungsmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß

A = $-(\text{CH}_2)_3-$, a = 0, b = 0, n = 0, X = OCH_3 ist, oder

A = $-(\text{CH}_2)_3-$, a = 0, b = 0, n = 0, X = OEt ist, oder

A = $-(\text{CH}_2)_3-$, a = 0, b = 1, n = 0, X = OCH_3 , $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ist. 50

7. Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der silanmodifizierte Butylkautschuk hergestellt ist durch Umsetzung von Butylkautschuk mit mindestens einem mercaptogruppenhaltigen Silan, welches Hydroxygruppen oder hydrolysierbare Gruppen enthält, und mit mindestens einem Radikalbildner aus der Gruppe der Azoverbindungen, der Peroxidverbindungen oder der Redoxinitiatoren. 55

8. Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der silanmodifizierte Butylkautschuk durch Reaktion bei Temperaturen nahe bei oder über der Zerfallstemperatur des verwendeten Radikalbildners hergestellt ist. 55

9. Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der silanmodifizierte Butylkautschuk in einem Knetter, einem Einschnellen- oder einem Doppelschnellenextruder hergestellt ist.

10. Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der silanmodifizierte Butylkautschuk hergestellt ist durch Umsetzung von teilvernetztem Butylkautschuk mit mindestens einem mercaptogruppenhaltigen Silan, welches Hydroxygruppen oder hydrolysierbare Gruppen enthält, und mit mindestens einem Radikalbildner. 60

11. Zweikomponentige Dichtungsmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 10 enthaltend als erste Komponente die Bestandteile (a) bis (c) und (f) bis (h) und als zweite Komponente den Vernetzungskatalysator (e).

12. Zweikomponentige Dichtungsmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 10 enthaltend als erste Komponente die Bestandteile (a) bis (h) und als zweite Komponente ein wasserenthaltendes oder wasserabspaltendes Material. 65

13. Verwendung der Dichtungsmasse nach den Ansprüchen 1 bis 12 zur Herstellung von Mehrscheibenisolierverglas für Bauzwecke, für den Fahrzeugbau und für den Schiffbau.

14. Verwendung nach Anspruch 13, bei welcher die Dichtungsmasse als Multifunktionsdichtstoff und zugleich als Abstandhalter, als Trocknungsmittelmatrix, als Wasserdampf und Gasdiffusionssperre und als elastische Randversiegelung dient.

5 15. Verwendung nach den Ansprüchen 13 bis 14, bei der das Volumen im Scheibenzwischenraum überwiegend mit mindestens einem Edelgas oder einem Schwergas oder einer Mischung aus beiden gefüllt ist.

16. Verwendung nach den Ansprüchen 13 bis 15, bei der der Auftrag der Dichtungsmasse auf den Randbereich einer Glastafel, dann das deckungsgleiche Auflegen einer zweiten Glastafel, danach das Verpressen der Isolierglas-einheit auf die vorgegebene Dicke erfolgt und schließlich die Füllung des Volumens im Scheibenzwischenraum mit mindestens einem Edelgas oder einem Schwergas oder einer Mischung aus beiden erfolgen kann.

10 17. Verwendung nach den Ansprüchen 13 bis 16 zur Herstellung von Mehrscheibenisolierverglas mit mehr als zwei Glastafeln.

18. Verwendung nach den Ansprüchen 13 bis 17, bei der die Komponenten der Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12 kurz vor Auftrag der Dichtungsmasse auf die Glastafel gemischt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65